

PAT-NO: JP359064786A
DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 59064786 A**
TITLE: SINGLE-ELECTRODE TYPE ELECTROLYTIC CELL
ADAPTED TO ION EXCHANGE **MEMBRANE** METHOD
PUBN-DATE: April 12, 1984

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
YOSHIDA, MUNEO
KOBAYASHI, TAKEKUNI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
ASAHI CHEM IND CO LTD N/A

APPL-NO: JP57173890
APPL-DATE: October 5, 1982

INT-CL (IPC): C25B009/00
US-CL-CURRENT: 204/253, 210/264

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled electrolytic cell used in electrolysis of alkali chloride and improved in current density distribution and electrolyte concn. distribution, constituted by employing a method wherein a plurality of **anode** units and a plurality of **cathode** units are alternately arranged through cation exchange **membranes** and the whole is clamped in such a state that end plates are arranged to both ends thereof.

CONSTITUTION: Porous **anode** flat plates 5 are arranged to both surfaces of a picture frame shaped **anode** chamber frame 1 provided with an

electrolyte supply
nozzle 2 and an electrolyte and electrolytic product discharge nozzle
3 through
gaskets 4 to form an anode unit 9 while a cathode unit 10 having a
similar
structure is formed. To both surfaces of both units 9, 10, anode
chamber
gaskets 11 and cathode chamber gaskets 20 are respectively arranged
according
to necessity and a plurality of both units are alternately arranged
so as to
interpose cation exchange membranes 10 therebetween. In the next
step, end
plates are arranged to both ends of this structure and the whole is
clamped by
using a clamping frame to assemble an electrolytic cell. The
construction and
assembly of a single-electrode type electrolytic cell adapted to an
ion
exchange membrane method is facilitated.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—64786

⑤ Int. Cl.³
C 25 B 9/00

識別記号

庁内整理番号
6686—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 単極式イオン交換膜法電解槽

① 特 願 昭57—173890

② 出 願 昭57(1982)10月5日

⑦ 発 明 者 吉田宗生
延岡市旭町6丁目4100番地旭化
成工業株式会社内

⑧ 発 明 者 小林武邦

延岡市旭町6丁目4100番地旭化
成工業株式会社内

⑨ 出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

⑩ 代 理 人 弁理士 三宅正夫

明 細 書

1. 発明の名称

単極式イオン交換膜法電解槽

2. 特許請求の範囲

(1) 下部および上部に電解液および電解生成物の給排液ノズルが設けられている額縁状陽極室枠および該陽極室枠の両面にガasketを介して配設され、且つ、一方の側部が陽極室枠の側部の外側に伸び出している多孔陽極平板から成る陽極ユニットと、下部および上部に電解液および電解生成物の給排液ノズルが設けられている額縁状陰極室枠および該陰極室枠の両面にガasketを介して配設され、且つ、一方の側部が陰極室枠の側部の外側に伸び出している多孔陰極平板から成る陰極ユニットとをイオン交換膜を介して交互に多数配列し、その両端に端板を配設して両側から締付枠により締め付けた単極式イオン交換膜法電解槽。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、塩化アルカリ金属水溶液を電解し、塩素、水酸化アルカリ金属、水素を製造するための単極式フィルタープレス型イオン交換膜法電解槽に関する。

イオン交換膜法電解槽は、イオン交換膜がシート状であるため、多数の単位セルを並べて両端より締め付けた、いわゆるフィルタープレス型電解槽が一般的である。そして、この単位セルのそれぞれに電極リードを設け、並列に給電する単極式フィルタープレス型電解槽が従来より多数知られている。イオン交換膜の電流効率、電圧等の性能および製品水酸化アルカリ金属の純度等はイオン交換膜を通過する電流密度および電解液の濃度分布によつて大きく影響されるので、イオン交換膜を通過する電流密度は可及的に均一化されていなければならない。従つて、単位セル毎に並列に給電する単極式電解槽では、電流分配機構等を設け、セル間、セル内の電流密度の均一化を図っているが、装置が複雑となるた

めに、電解槽の製造、組み立てが煩雑となり、価格が上昇するという欠点を有していた。

本発明の目的は、容易に製造、組み立てができ、しかも安価であり、且つ、電流密度分布および電解液濃度分布の良好な電解槽を提供することにある。斯る目的を達成するために、本発明は、下部および上部に電解液および電解生成物の給排液ノズルが設けられている額縁状陽極室枠および該陽極室枠の両面にガスケットを介して配置され、且つ、一方の側部が陽極室枠の側部の外側に伸び出している多孔陽極平板から成る陽極ユニットと、下部および上部に電解液および電解生成物の給排液ノズルが設けられている額縁状陰極室枠および該陰極室枠の両面にガスケットを介して配置され、且つ、一方の側部が陰極室枠の側部の外側に伸び出している多孔陰極平板から成る陰極ユニットとをイオン交換膜を介して交互に多数配列し、その両端に端板を配置して両側から締付け枠により締め付けた単極

式イオン交換膜法電解槽を提供するものである。

端板は、外形寸法が室枠の寸法に等しく、厚みが数mmの板状物で、両端の陽極室および/又は陰極室を構成するための隔壁として作用する。端板に隣接する陽極ユニットおよび/又は陰極ユニットは、多孔陽極平板又は多孔陰極平板を両面に有さずに、イオン交換膜に接する面のみに有していれば十分である。端板は陽極ユニットに隣接してもよいし、陰極ユニットに隣接してもよいが、陽極ユニットに接する場合は、耐塩素性を有しなければならない、材質が限定され且つ高価になるので、陰極ユニットに隣接させた方が好ましい。陰極ユニットに隣接する場合は、端板の材質として、例えば、軟鋼、ステンレス鋼、ニッケル等の金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフロロエチレン等の種々のプラスチックが何の制限もなく用いられる。しかし、陽極ユニットに接する場

合は、金属ではチタニウム等の薄膜形成金属に、プラスチックではポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂に制限される。

多孔陽極平板（又は多孔陰極平板）とは、平板に円形、楕円形、正方形、長方形、十字形等の開口部を設けた陽極（又は陰極）で、開口部は額縁状室枠の中空部に対応する部分に設けてあればよい。孔の製作はパンチング加工によるのが一般的であり、開口部の形状はパンチング加工し易い円形が好ましい。孔径は、0.5～6mm、好ましくは1～5mmであり、開孔率は、10～70%、好ましくは15～60%である。孔径、開孔率が、あまり小さすぎると、ガス抜けが悪くなり、また、あまり大きすぎると、陽イオン交換膜の電流密度が不均一になるので好ましくない。

多孔陽極平板（又は陰極）の上下方向の寸法は、額縁状室枠のそれと等しく、巾方向の寸法は、額縁状室枠のそれよりも長く、多孔

陽極平板（又は陰極）の一方の側部は、額縁状室枠の側部よりも外方向に伸張しており、電源に接続するためのフレキシブルリード等が接続できるように、加工されている。陽極の側部と陰極の側部とは互に反対方向に伸張している方が、セル内電流密度の均一化および電源からのリードの取り付け易さの点で好ましい。多孔平板の厚みは、簡単に変形したり、破損したりしない程度の強度を保つために、0.5～3.0mm程度が好ましい。必要以上に厚すぎても価格が高くなるだけであり、また、あまり薄すぎると、断面の電気抵抗が大きくなり、電解槽の巾方向に電流密度差が生じるので、0.8～2.0mmが好ましい。

多孔陽極平板としては、塩化アルカリ金属水溶液電解の陽極として一般に使用されているものは何の制限もなく使用できる。即ち、例えば、チタニウム、タンタル、ジルコニウム、ニオブ等の薄膜形成金属を基材とし、その表面の少くとも一部に白金族金属化合物を

主体とする陽極活性物を被覆した陽極が使用される。陽極活性物は、多孔陽極平板の陽極として作用する部分、即ち、縦線状室枠の中空部に対応する部分のみに被覆しておいてもよいが、ガスケットと接している電解液シール部分にも被覆しておく、基材チタニウムの隙間腐食がおこらないので好ましい。また、室枠の外側に伸張しているリード接続部にも陽極活性物を被覆しておく、基材チタニウムとフレキシブルリードとの接触抵抗が小さくなるので好ましい。しかし、多孔陽極平板の電解液シール部、電極リード部に設ける被覆層の厚みは、非常に薄くて十分である。

多孔陰極平板としては、経済性および耐食性の面から、軟鋼、ステンレス鋼、ニッケル等が用いられる。これらの材料を用いて作成した多孔陰極平板にエッチング又はサンドブラスト等を施して表面積を増加させたもの、あるいは、表面の少なくとも一部にラネーニッケル、酸化的ニッケル、ロダンニッケル等の陰

極活性物を被覆した電極もまた好ましい。

縦線状室枠は、下部に電解液の供給ノズルを1本又は2本以上有し、上部に電解液および電解生成物の排出ノズルを1本又は2本以上有する。これらのノズルは、フレキシブルホースによつて電解液供給ヘッダーと電解液および電解生成物排出ヘッダーにそれぞれ接続され、電解液および電解生成物の供給・排出に供される。このような外部ヘッダー方式の給排水は、電解槽内部に共通管路と分岐を設けた内部給排水方式に比較し、各単位セルへの均一給液が容易であり、且つ、電解液通路の閉塞が生じ難く、電解槽内の電解液の濃度分布を均一化できるので好ましい。また、塩化アルカリ金属水溶液の電解では、陰極液がカセイアルカリ、陽極液が塩素含有塩化アルカリ水溶液という腐食性の強い液であり、且つ、これらの液に対する防食材料が全く異なっているため、陰・陽極液の内部リークを完全に防止しなければならない。内部給排水

方式では、内部リークが起こり易く、且つ、その発見が困難であるのに対し、外部ヘッダー方式は、内部リークが起こり難く、且つ、運転開始前に各単位セルのリークの有無を検査できるので好ましい。更に、塩素、水素等のガス状電解生成物を電解液と共に気液混相で排出する場合、電解槽内の液面が変動し、排出管内がプラグ流となり、電極室内の圧力が変動し、膜破れを起こし易い。このような現象を防止するためには、特開昭56-

5988号公報に提案されている如く、排出ノズルを電極室内に突き出させることが必要となるが、外部ヘッダー方式は、斯る手段を採用し易いので好ましい。

室枠の厚みは、ノズルが設けられ、且つ、十分な強度を有すれば別に制限されず、一般に0.5～5.0 cm、好ましくは1.0～2.0 cmである。縦線部の巾は、電解液をシールするのに十分な巾があればよく、1.0～5.0 cm、好ましくは2.0～3.0 cmである。中空部の巾は、

15～50 cmが好ましく、更に好ましくは20～30 cmである。中空部の巾を上記の如く短かくすることにより、電極の巾も短くなり、複雑な電流分配機構を設けずに、電極板の片面に直接リードを接続するだけで、電極内の電圧降下が十分小さく、セル内電流密度分布も均一となる。中空部の巾を上記の如く短かくするので、通電面積を大きくするために、中空部の高さはなるべく高い方が好ましく、少なくとも50 cm以上、好ましくは100～150 cmあつた方がよい。このような縦長電槽は、敷地面積が小さくなり、斯る観点からも好ましい。

縦線状室枠の材質は、電解液および電解生成物に対して耐性があり、70～90℃の電解温度においても変形せずに十分な強度を有し、且つ、安価なものであれば何でもいい。陽極室枠の材質としては、例えば、チタン等の薄膜形成金属ポリテトラフロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、ポ

リ塩化ビニル等が好ましい。陰極室枠の材質としては、例えば、上記陽極室枠の材質に加えて、金属としては、軟鋼、ステンレス鋼、ニッケル等が、プラスチックとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等が使用できる。

ガスケットは、縦線状室枠と電極間に、および必要に応じて電極とイオン交換膜間に、電解液をシールするために配設されている。従つて、ガスケットは弾力性を有していなければならない。その形状は、縦線状室枠と同一である。陽極液と接する陽極室ガスケットの材質としては、塩素ガスに耐性のある材質であればよく、例えば、クロロブレンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム等が好ましい。陰極液と接する陰極室ガスケットの材質としては、例えば、エチレン/プロピレンゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム等が好ましい。また、ガスケットは補強布で裏打ちされていてよい。ガスケットの厚みは、電解液を完全にシールするに足る厚みがあれば

よく、硬度によつて異なるが、通常 0.5 ~ 3.0 mm 程度である。

本発明に用いられるイオン交換膜としては特に限定はなく、一般に塩化アルカリ金属水溶液に使用されるものがすべて用いられる。イオン交換基としてはスルホン酸型、カルボン酸型あるいはスルホン酸アミド型等いずれでもよいが、アルカリ金属輸率のよいカルボン酸型、またはカルボン酸とスルホン酸との組み合わせ型が最適である。この場合、スルホン酸基の存在する側を陽極面に、カルボン酸基の存在する側を陰極面にして用いるのが最も好ましい。樹脂母体としては、フロロカーボン系の樹脂が耐塩素性の面で優れている。また、強度向上のために布、網等で裏打ちしてあつてもよい。

これらの端板、縦線状陽極室枠、多孔陽極平板、縦線状陰極室枠、多孔陰極平板、イオン交換膜、ガスケット類を決められた順序通りに並べ、両側より締付け棒によつて締付け、

電解槽を組み立てる。締付け棒は、金属でもプラスチックでもよいが、強度上および価格上、軟鋼又はステンレス鋼が好ましい。締付け手段に特に制限はなく、例えば、ボルト締め、油圧ユニット、水圧ユニット等が使用される。

次に図面を用いて本発明を更に具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの図面のみ限定されるものではない。

第1図は電解槽主要部品の組み立て順序を示す斜視図であり、第2図は電解槽の組み立て図である。第1図、第2図において、図中番号はそれぞれ対応しており、同一番号のものは同一物を示す。

第1図において、1は、縦線状陽極室枠で下部に電解液供給ノズル2を、上部に電解液および電解生成物排出ノズル3を有している。縦線状陽極室枠1の両面に陽極室ガスケット4を介して、多孔陽極平板5が配置されている。多孔陽極平板の一方の側部6は、縦線状

陽極室枠の側部7よりも外側に伸びしており、電極リードをボルト締めできるように、穴8が明けられている。これらの1つの縦線状陽極室枠1、2枚の多孔陽極平板5、および2枚の陽極室ガスケット4から陽極ユニット9が構成されている。これらの5つの部品は、それぞれ接着されて一体物となつていてもよい。陽極ユニット9の両面に、陽極室ガスケット11を介して陽イオン交換膜10が配置されている。しかし、陽イオン交換膜の表面が平坦で、膜自体にシール性がある場合は、この陽極室ガスケット11はなくてもよいし、ポリテトラフロエチレン等の薄いシートを代用してもよい。これらの陽極室ガスケット11も、多孔陽極平板5に接着して、陽極ユニット9と一体化しておいてもよい。

次に、12は、縦線状陰極室枠で、下部に電解液供給ノズル(第1図には図示されていない。第2図の26)を、上部に電解液および電解生成物の排出ノズル13を有している。

額縁状陰極室枠12の両面に、陰極室ガスケット14を介して多孔陰極平板15が配置されている。多孔陰極平板の一方の側部16は額縁状陰極室枠の側部17よりも外側に伸張しており、電極リードをボルト締めできるように、穴18が明けられている。これらの1つの額縁状陰極室枠12、2枚の多孔陰極平板15、および2枚の陰極室ガスケット14から陰極ユニット19が構成されている。陰極ユニット19を構成するこれらの5つの部品は、それぞれ接着されて一体化されている。陰極ユニット19の両面に、陰極室ガスケット20を介して陽イオン交換膜10が配置されている。しかし、陽イオン交換膜の表面が平坦で、膜自体にシール性がある場合は、この陰極室ガスケット20も、陽極室ガスケット11と同様になくてもよい。また、これらの陰極室ガスケット20も、多孔陰極平板15に接合して、陰極ユニット19と一体化しておいてもよい。

物排出ノズル3は、フレキシブルホース33によつて陽極液排出ヘッダー34にそれぞれ接続されている。

本発明の電解槽が適用される塩化アルカリ金属水溶液は特に限定されないが、工業的には、塩化ナトリウムおよび塩化カリウム水溶液の電解が重要である。

本発明の電解槽は、電極内での電圧降下が小さく、セル内の電流密度分布が均一化されているので、30 A/cm²以上という比較的高電流密度で運転できる。また、複雑な電流分配機構を必要としないので、製造、組み立てが容易で価格が安い。

次に、本発明の実施例を示すが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。
実施例

50枚の陽イオン交換膜、25ヶの陽極ユニット、24ヶの陰極ユニット、および2ヶの端陰極ユニット等を用いて、第1図および第2図に示した電解槽を組み立てた。

第2図に示す如く、陽極ユニット9および陰極ユニット19を、陽イオン交換膜10を介在させて交互に多数配列し、両端に端板21を配置し、更にその両側に締付け枠22を配置して、ボルト23、ナット24で締め付けることによつて、電解槽は組み立てられる。なお、端板21に隣接する端陰極ユニット25は、額縁状陰極室枠12の片面に多孔陰極平板15が配置されているのみで、1つの額縁状陰極室枠12、1枚の多孔陰極平板15、および2枚の陰極室ガスケットから構成されている。額縁状陰極室枠12の電解液供給ノズル26は、フレキシブルホース27によつて陰極液供給ヘッダー28に接続されており、電解液および電解生成物排出ノズル13は、フレキシブルホース29によつて陰極液排出ヘッダー30に接続されている。また、額縁状陽極室枠1の電解液供給ノズル2は、フレキシブルホース31によつて陽極液供給ヘッダー32に、電解液および電解生成

額縁状陽極室枠および額縁状陰極室枠は耐熱性ポリ塩化ビニルで製作し、中空部の巾は240 mm、高さは1250 mm、額縁部の巾は25 mm、厚みは10 mmとした。

多孔陽極平板は、1300 mm×350 mmの厚さ1 mmのチタニウム板に、2 mmφの孔を3 mmピッチで千鳥状に明け、その表面にルテニウム、イリジウム、チタニウム、およびジルコニウムを成分とする含酸素固着体を被覆することにより製作した。

多孔陰極平板は、1300 mm×350 mmの厚さ1 mmのニッケル板に、2 mmφの孔を3 mmピッチで千鳥状に明け、その表面にニッケル酸化物をプラズマ溶射法で被覆することにより製作した。

なお、多孔陽極平板、多孔陰極平板共に、孔は額縁状室枠の中空部に対応する部分のみに設けた。

陰極室ガスケットは厚さ2.5 mmのエチレン/プロピレンゴムで、陽極室ガスケットは厚